固相での酸素との重合

伊藤 敬人

近年、持続可能な社会の実現のため、自然と調和した高分子材料の開発や環境低負荷型の重合プロセスの開発が盛んである。新しい重合プロセスとして、溶媒を使用しない固相重合が注目されている。その固相重合の中にトポケミカル重合と呼ばれる特殊な重合様式があり、重合が結晶格子支配であることから、ポリマーの構造制御の観点から興味深い。トポケミカル重合するモノマーの成功例は数少ない。最近、筆者らは置換キノイド化合物の中で、7,7,8,8-テトラキス(アルコキシカルボニル)キノジメタン類が、トポケミカル重合することを見だし、結晶構造解析と光・熱固相重合を詳細に検討して、そのトポケミカル重合の特徴を明らかにした¹⁾。これら置換キノジメタン類の固相重合の研究中に、偶然、7,7,8,8-テトラキス(エトキシカルボニル)キノジメタン(1)の黄色針状結晶を空气中に放置しておくと、結晶の形を維持したまま白色固体に変化することを見いだした。空気雰囲気下や酸素下で1の重合を検討したところ、固相で酸素との交互共重合が進行する意外な重合であった(スキーム)²⁾。

スキーム

置換キノジメタン化合物のほかにも、ソルビン酸エステル³⁾やジベンゾフルベン⁴⁾が固相で酸素と共重合することが報告されている。

1の結晶は脱気下、あるいは窒素下ではまったく重合体を生成しなかった。一方、空気雰囲気下や酸素下、60℃に加熱したり室温で光照射するとモノマーの形状を維持した白色固体が定量的に得られた。その生成物の分子量(M_n)は18,000であった。IR測定、¹Hと¹³C NMR測定、および元素分析より、生成した白色固体は1と酸素との完全な交互共重合体であることがわかった。酸素分子がコモノマーとして重合体中に取り込まれている。

1の針状結晶を、空気下、62℃に加熱し、ESR測定すると、ビス(エトキシカルボニル)ベンジルラジカルに帰属されるスペクトルが観察された。100%転化後、24時間経過しても、ラジカル濃度はほとんど減少せず長寿命ラジカルが生成していることがわかった。さらに、異なる転化率で

図1 異なる転化率での1と酸素の反応生成物の粉末X線回折パターン

の反応生成物の粉末X線回折測定を行った(図1)。100%転化率でもかなりシャープなピークを維持している。100%転化率の白色固体は再沈殿処理をするとピークはブロードとなり非晶質ポリマーへと変化した。このことは、1の結晶と酸素分子との交互共重合が結晶格子の影響を強く受けた重合であることを示している。

X線構造解析より、1の結晶構造は、キノジメタン分子が結晶軸(c軸)に沿ってスタッキングし、キノジメタン環はそのスタッキング軸に垂直で、エキソ位炭素は60°交互にずれた構造をとっていた。トポケミカル重合が起きたキノジメタンの結晶構造とは大きく異なる¹⁾。酸素分子の結合長は1.21 Åであり、最隣接エキソ炭素間距離(4.29 Å)やキノジメタン環距離(3.45 Å)より十分小さく、隣接キノジメタン分子をつなぐちょうつがいとして働いている。今後、1の結晶中での酸素との重合反応機構を明らかにしていく予定である。

文 献

- 1) T. Itoh, S. Nomura, T. Uno, M. Kubo, K. Sada, M. Miyata: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 4306 (2002); S. Nomura, T. Itoh, T. Uno, M. Kubo, K. Sada, K. Inoue, M. Miyata: *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2035 (2004)
- 2) S. Nomura, T. Itoh, M. Ohtake, T. Uno, M. Kubo, A. Kajiwara, K. Sada, M. Miyata: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 5468 (2003)
- 3) A. Matsumoto, Y. Ishizu, K. Yokoi: *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2511 (1998)
- 4) T. Nakano, O. Nakagawa, T. Yade, Y. Okamoto: *Macromolecules*, **36**, 1433 (2003)